

Aus dem Institut für vegetative Physiologie der Universität
Frankfurt am Main
(Direktor: Prof. Dr. med. K. Felix)

Untersuchungen über die Adsorption von Glutaminsäure an Aluminiumoxyd

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde in der gesamten Medizin

der Hohen Medizinischen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

Lothar Wolf

aus Fulda

Januar 1949

Referent: Professor Dr. med. K. Felix

Korreferent:

Dekan: Professor Dr. med. K. Wezler



Meiner lieben, verstorbenen Mutter
in dankbarer Erinnerung
gewidmet

Nach Th. Wieland¹ kann das unvorbehandelte Aluminiumoxyd zur chromatographischen Abtrennung der Hexonbasen Arginin und Lysin aus neutraler wäßriger Lösung gebraucht werden. Das schwächer basische Histidin dagegen wird nicht adsorbiert. Die Fähigkeit des Aluminiumoxyds zur Fixierung dieser organischen Kationen ist der von Schwab und Jockers² aufgefundenen zur Seite zu stellen, auch anorganische Kationen festhalten und bei der Elution wieder abgeben zu können. Bei diesen Vorgängen sind prinzipiell andere Bindungskräfte und Adsorptionsmechanismen beteiligt als bei der Chromatographie aus nicht-wäßrigen Lösungsmitteln. Sie bestehen in einem Ionenaustausch. Nach Siewert und Jungnickel³ enthält das käufliche Aluminiumoxyd Natrium-Ionen, die als Carbonat oder Bicarbonat, nach Schwab und Jockers als Aluminat gebunden sind. Bei der Chromatographie aus wäßriger Lösung werden diese Na-Ionen gegen anorganische oder organische Kationen ausgetauscht und bei der anschließenden Elution mit verdünnten Basen wieder durch deren Kationen verdrängt. Man hat daher das basische Aluminiumoxyd als kationotrop bezeichnet und für diese Art der Chromatographie den Namen Austausch-adsorption geprägt.

Behandelt man das gewöhnliche Aluminiumoxyd nach Schwab und Dattler⁴ mit verdünnten Mineralsäuren, so werden die Na-Ionen durch H-Ionen ersetzt, Kohlendioxyd entweicht und gleichzeitig werden die Aluminat-Ionen zu Al-Kationen umgelagert. Mit einem solchen „sauren“ oder anionotropen Aluminiumoxyd können nach den genannten Autoren anorganische Anionen abgetrennt werden, nach Wieland¹ auch organische Säure-Ionen, insbesondere die sauren Aminosäuren Glutaminsäure und Asparaginsäure. Bei dieser Form der Austauschadsorption werden die Anionen des Adsorbens durch die Säure-Ionen des Adsorbendum verdrängt. Bei der Elution mit verdünnten Säuren findet dann der umgekehrte Vorgang statt.

Wieland^{1, 5} „aktivierte“ das Aluminiumoxyd durch Behandeln mit *n*-HCl und Auswaschen mit Wasser bis zur schwach lackmussauren Reaktion. Mit diesem anionotropen Aluminiumoxyd gelang z. B. schon die Anreicherung von Pantothersäure bei ihrer Darstellung aus Thunfischleber auf das 10-fache⁵, später die Abtrennung der sauren Aminosäuren⁶ aus Eiweißhydrolysaten, z. B. der *l*- und *d*-Glutaminsäure aus Hydrolysaten der Proteine des Brown-Pearce-Tumors und von Impftumoren^{7, 8}. Hierbei laufen alle Aminosäuren durch die Säule hindurch, außer den sauren Aminosäuren und dem Cystin. Bei dem auf der Säule herrschenden p_H ist es schwerlöslich und schlägt sich nieder. Nach Wieland wird das Cystin dann durch H_2S -gesättigtes Wasser selektiv eluiert, wobei es in Cystein übergeführt wird⁸. Auch die Trennung der Glutaminsäure von der Asparaginsäure durch Elution mit 0,5-*n*. Essigsäure, welche die erstere entfernt und mit 0,5-*n*. NaOH zum Entzug der letzteren ist möglich⁶.

¹ Th. Wieland, diese Z. **273**, 24 [1942].

² G. M. Schwab u. K. Jockers, Angew. Chem. **50**, 546 [1937].

³ G. Siewert u. H. Jungnickel, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 210 [1943].

⁴ G. M. Schwab u. M. Dattler, Angew. Chem. **50**, 691 [1937]; **51**, 709 [1938].

⁵ Th. Wieland, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 962 [1940].

⁶ Th. Wieland u. L. Wirth, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 823 [1943].

⁷ Th. Wieland u. W. Paul, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 34 [1944].

⁸ Th. Wieland, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1001 [1942].

⁹ Th. Wieland, Naturwiss. **30**, 374 [1942].

Turba und Richter¹⁰ konnten die Befunde von Wieland nicht ganz bestätigen. Sie fanden die Vorbehandlung des Aluminiumoxyds mit *n*-HCl (oder *n*-Essigsäure) nicht ausreichend, um die gesamte Glutaminsäure zu fixieren. Etwa 5% liefen stets durch die Säule hindurch. Dagegen wurde nach Vorbehandlung mit Essigsäure-Acetatpuffer p_H 3,3 die gesamte Glutaminsäure adsorbiert, und die Abtrennung von den Monocarbonsäuren erfolgte spezifisch u. quantitativ.

Später gebrauchten auch Schramm und Primosigh¹¹ Aluminiumoxyd in beiden Zustandsformen zur Abtrennung der basischen und sauren Aminosäuren aus einem synthetischen Gemisch. Sie fanden, daß in Gegenwart von Formaldehyd auch solche Aminosäuren zurückgehalten werden, die mit diesem beständige Verbindungen eingehen und auch solche, die in β -Stellung eine Oxy- oder Sulfhydrylgruppe enthalten.

In unseren ersten Versuchen konnten wir mit dem uns zugänglichen Aluminiumoxyd (E. Merck, Darmstadt, standardisiert nach Brockmann) die Befunde der genannten Autoren nicht bestätigen. In allen Fällen wurden die sauren Aminosäuren nicht fest genug fixiert und liefen beim Nachwaschen mit Wasser durch die Säulen glatt hindurch. An eine selektive Aufteilung in die Aminosäurefraktionen mit Hilfe des Aluminiumoxyds konnte deshalb nicht gedacht werden. Im Hinblick auf die verschiedenen Feststellungen von Wieland einerseits und Turba und Richter andererseits führten wir das Versagen unserer Versuche auf das für unsere Zwecke nicht geeignete Aluminiumoxyd-Präparat zurück. Dieses mag wohl für eine chromatographische Adsorption aus nichtwäßrigen Lösungsmitteln geeignet sein, jedoch zur Austauschadsorption aus wäßriger Lösung nicht die entsprechende Zusammensetzung besitzen. Wir haben daher verschiedene Aluminiumoxydlieferungen der gleichen Firma auf ihre Fähigkeiten zur Austauschadsorption untersucht, ferner die optimalsten Adsorptionsbedingungen aufgesucht und schließlich eine stärkere Aktivierung des Aluminiumoxyds angestrebt.

Hierzu wurde eine eigene Methodik entwickelt. Diese besteht darin, daß eine bestimmte Menge Aluminiumoxyd maximal mit Glutaminsäure beladen und die adsorbierte Menge als ein Maß für das Adsorptionsvermögen angesehen wird. Die Einzelheiten sind im Versuchsteil beschrieben.

Wir definieren: Aluminiumoxyd besitzt die Aktivität 1 GSE (Glutaminsäure-Einheit), wenn 1 g trockenes Produkt maximal 1 mg Glutaminsäure zu binden vermag.

Zunächst zeigte sich, daß die Vorbehandlung des Aluminiumoxyds mit verschiedenen Säuren nicht gleichgültig für das Adsorptionsvermögen ist. Durch Vorbehandlung mit *n*-HCl nach Th. Wieland und Auswaschen bis p_H 3 des Waschwassers wurde das Adsorbens von GSE 2,2 auf 12,9 gebracht. Bei stärkerem Auswaschen sank die Aktivität wieder ab. Mit *n*-Phosphorsäure sank die Aktivität knapp unter den Wert des unvorbehandelten Adsorbens. Das stimmt mit den Angaben von Schwab und Dattler überein, wonach das Phosphation sehr stark

¹⁰ F. Turba u. M. Richter, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 340 [1942].

¹¹ G. Schramm u. J. Primosigh, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 417 [1944].

vom Aluminiumoxyd adsorbiert wird. In steigendem Maße aktivieren dann die in der Tabelle unter 2. des Versuchsteils aufgeführten organischen Säuren. Sehr viel stärker aktivieren die anorganischen Säuren Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure (vgl. auch Tab. unter 1.). Eine weitere Aktivitätssteigerung wurde durch Behandlung mit *n*-Aluminiumchloridlösung erreicht (GSE 9,9), und durch Tempern des Al_2O_3 mit festem $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde sogar die Aktivierung nach Wieland (GSE 12,9) noch übertroffen (GSE 14,85). Bei diesen Versuchen wurden die Aluminiumoxydansätze bis zur lackmusneutralen Reaktion ausgewaschen. Es besteht aber, wie schon die ersten Aktivierungsversuche mit *n*-HCl dieser Tabelle erkennen lassen, eine Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens vom p_{H} . Wie die Tab. unter 3. beweist, liegt das p_{H} -Optimum bei 2,5—2,7, also ein wenig saurer als das p_{H} des von Turba und Richter angegebenen Puffers. In welchem Ausmaße sich die Aktivierung steigern läßt, zeigen die GSE für unvorbehandeltes Aluminiumoxyd mit 2,6 und für behandeltes, bis p_{H} 2,5—2,7 ausgewaschen, mit 20,5. Behandelt man das Al_2O_3 mit Salzsäure verschiedener Normalität vor, so läßt sich nur ein geringer Unterschied in der Aktivitätssteigerung feststellen, doch zeigt sich ein Optimum mit 6-*n*-HCl (GSE 3,2) gegenüber *n*-HCl (GSE 2,3). Zu diesen Versuchen wurde ein anderes Produkt an Aluminiumoxyd benutzt; es zeigte sich ein großer Unterschied in der maximalen Aktivierbarkeit zwischen diesem Produkt und demjenigen, das zu den vorhergehenden Versuchen benutzt wurde. Die Versuchsdauer scheint nicht von großem Einfluß auf die Adsorption zu sein. Am meisten Glutaminsäure wurde bei sehr kurzer Versuchsdauer (45 Sek. mit GSE 5,1) adsorbiert, am geringsten bei der längsten Versuchsdauer (8 Min. 42 Sek. mit GSE 4,4). Daraus kann geschlossen werden, daß eine konstante Durchlaufgeschwindigkeit der Glutaminatlösung durch die Säule nicht ängstlich eingehalten zu werden braucht. Das Temperaturoptimum der Adsorption wurde bei 16—18° C, also bei Zimmertemperatur, gefunden. Entgegen der Erwartung ergab sich auch eine Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens von der Konzentration der Glutaminatlösung. Wie die Tab. unter 8. zeigt, besteht in der Tat ein starker Unterschied, nicht nur im Adsorptionsvermögen des kationotropen Aluminiumoxyds gegenüber Arginin und Glutaminsäure, sondern auch des anionotropen Aluminiumoxyds gegenüber der letzteren. Die kationotrope und die anionotrope Wirksamkeit des Adsorbens gehen parallel. Hieraus darf geschlossen werden, daß es sich um die Betätigung der gleichen aktiven Zentren innerhalb des Al_2O_3 -Gefüges handelt, welche jeweils in anderer Ladungsform vorliegen. Zum Vergleich der Adsorption von Arginin wurde auch Permutit herangezogen und viel aktiver befunden (GSE 8,9), als die Aluminiumoxydpräparate (GSE 1,9—3,7). Der Aktivitätsunterschied der Präparate schwankt beträchtlich für anionotropes Aluminiumoxyd und Glutaminsäure (zwischen 4,1 für Produkt III und 20,5 für Produkt I).

Der Versuch, das käufliche Aluminiumoxyd auf einen höheren

Aktivierungsgrad zu bringen, erschien uns in zweifacher Hinsicht möglich. Einmal könnte durch Behandeln mit Natriumchlorid bei höherer Temperatur die Bildung und der Einbau von Na-Aluminat möglich sein¹², welches dann mit Salzsäure, wie schon beschrieben, umgeladen werden müßte. Dann wäre daran zu denken, durch Behandlung mit Aluminiumchlorid bei höherer Temperatur direkt eine Vermehrung von „aktiven Zentren“ im Gefüge des Aluminiumoxyds zu erreichen¹³. Bei beiden Wegen ist zu berücksichtigen, daß NaCl bei höherer Temperatur flüchtig ist und das Ofenmaterial sehr stark angreift, und daß auch die thermische Zersetzung des wasserhaltigen Aluminiumchlorids schon bei 180—200° C beginnt, wobei je nach der Temperatur ein mehr oder weniger entwässertes Hydroxyd entsteht.

Die Behandlung des Adsorbens mit Natriumchlorid führte nicht zum Ziel. Zum Vergleich wurde das Al_2O_3 -Präparat von GSE 2,5 (kationotrop) durch Behandeln mit Salzsäure auf GSE 19,3 (anionotrop) gebracht. Mit der letzten Zahl wurden dann alle anderen verglichen. Nach dem Tempern mit verschiedenen Anteilen an Natriumchlorid zwischen 600 und 900° C wurden die Ansätze mit *n*-HCl behandelt. Erhitzen auf höhere Temperaturen, ohne NaCl-Zusatz, erbrachte eine deutliche, wenn auch schwache Aktivitätsverminderung gegenüber dem Bezugswert. Am nächsten kommt diesem das Präparat, welches bei 700° getempert wurde. Die höheren Temperaturen bewirkten wieder einen Aktivitätsabfall. Gegenüber den Präparaten ohne Zusatz waren alle anderen mit NaCl-Zusatz deutlich schwächer aktiv.

Dem Aktivierungsversuch mit Aluminiumchlorid wurde ein Al_2O_3 -Produkt zugrunde gelegt, das sich mit Salzsäure nur bis zur GSE 3,55 aktivieren ließ. Es handelte sich also um ein besonders schwach wirksames Produkt. Die Vorbehandlung auf nassem Wege führte nicht zum Ziel. Wurde jedoch das Al_2O_3 mit trockenem $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in den Verhältnissen 6:1, 3:1 und 2:1 gemischt und in der Muffel auf höhere Temperaturen (600—800°) erhitzt, dann erreichte man eine deutliche Aktivitätssteigerung bis zum maximal 2,7-fachen des Bezugswertes (GSE 9,55 gegenüber 3,55). Ein noch aktiveres Produkt wurde erhalten, wenn 30 g Al_2O_3 mit 25 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 24 Stdn. bei 700° getempert wurden. Die Aktivität dieses Produktes betrug 12,0 GSE, das ist das 3,4-fache des Bezugswertes. Damit ist allerdings noch nicht die Aktivität eines anderen Produktes von käuflichem Aluminiumoxyd erreicht, welches durch ausschließliche Behandlung mit *n*-HCl eine Aktivität von 20,5 GSE erlangte.

Aus den mitgeteilten Versuchen ergeben sich nicht nur die optimalsten Versuchsbedingungen für die Adsorption der Glutaminsäure an Aluminiumoxyd, sondern auch Anhaltspunkte für eine Behandlung des Adsorbens zum Zwecke der Aktivierung im Laboratorium bzw. in der Industrie. Wenn sich das Aluminiumoxyd auch zur Austausch-

¹² Vgl. Gmelins Hdb., Syst.-Nr. 35, T. B. S. 36 ff.

¹³ Vgl. Gmelins Hdb., Syst.-Nr. 35, T. B. S. 49 ff.

adsorption der Aminosäuren einbürgern sollte, wäre es erwünscht, daß die Industrie ein für diese Zwecke standardisiertes Produkt auf den Markt bringt, welches mit einer bestimmten Aktivität im GSE, die nach der in dieser Arbeit geschilderten Methodik leicht bestimmbar ist, deklariert werden könnte.

Beschreibung der Versuche

Die Adsorptionsröhrchen waren insgesamt 12 cm lang und hatten einen Durchmesser von 13 mm (Abb. b). Sie paßten mit ihrem oberen Mantelschliff in den Kegelschliff am unteren Ende einer Spezialbürette (Abb. a) und mit ihrem unteren Kegelschliff in den Mantelschliff eines Tropftrichters (c), eines dickwandigen kalibrierten Glasrohres mit seitlichem Absaugstutzen (d) oder eines Wärmemantels (f). Zum Füllen mit Aluminiumoxyd wurde in den konischen Teil des Röhrchens ein Wattebausch eingedrückt und auf die Absaugvorrichtung aufgesetzt, welche aus einer Saugflasche mit aufgesetztem Tropftrichter c bestand. Das Aluminiumoxyd wurde in Wasser oder der Vorbehandlungsflüssigkeit aufgeschlämmt und unter leichtem Saugen eingefüllt. Es wurde die Bildung von Luftpolstern zu verhindern versucht und auf eine feste und gleichmäßige Füllung geachtet. Die Röhrchen faßten 4–5 g Aluminiumoxyd. Mit Hilfe des kalibrierten Rohres d wurde nach Versuchsende die noch in der Säule verbliebene Flüssigkeit abgesaugt. Der Wärmemantel entsprach im Prinzip dem von Schramm und Primosigh¹¹ angegebenen.

Zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens der Al_2O_3 -Präparate wurde meistens eine 0,2-proz. wäßrige Lösung von Glutaminsäure, mit NaOH neutralisiert, angewandt. Da ein spezifischer Nachweis für Glutaminsäure fehlt, wurde die Ninhydrin-Reaktion herangezogen (direkte Methode) oder der Anteil des adsorbierten vom vorgelegten Glutaminsäurestickstoff nach Kjeldahl bestimmt (indirekte Methode).

Direkte Methode. Glutaminatlösung wurde aus einer Bürette (a) solange mit einer Geschwindigkeit von 10–20 Tropfen/Min. durch die Al_2O_3 -Säule laufen lassen, bis die Ninhydrin-Reaktion positiv wurde. Auf einen kleinen Rundkolben wurde ein Rückflußkühler (e) aufgesetzt und 15 ccm einer 1-proz. wäßrigen Ninhydrinlösung eingefüllt. Letztere wurde dauernd in leichtem Sieden erhalten. Die aus dem Abflußstutzen des Adsorptions-

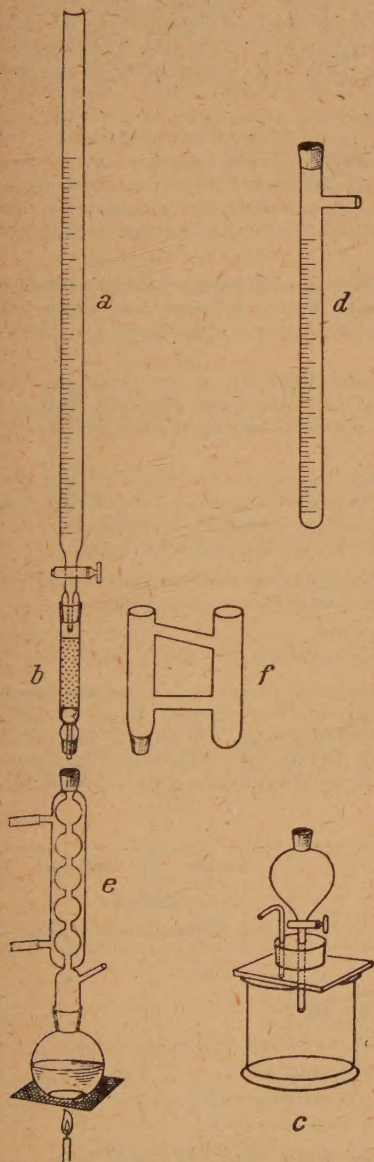


Abb. 1.

röhrchens ausgetretene Flüssigkeit tropfte durch den Rückflußkühler direkt in die siedende Ninhydrinlösung. Durch Drosselung am seitlichen Abdampfstutzen des Rückflußkühlers konnte der Dampfaustritt so reguliert werden, daß das Volumen des Kolbeninhaltes annähernd konstant blieb. Von der verbrauchten Glutaminatlösung wurde die noch im Adsorptionsrohr verbliebene Flüssigkeit, welche nach Versuchsende durch Absaugen ermittelt wurde, abgezogen. Das mit HCl vorbehandelte Al_2O_3 gab beim Durchlauf von Glutaminatlösung freie HCl ab. Erschöpfendes Auswaschen einer Säule von 5 g Al_2O_3 , mit *n*-HCl vorbehandelt und bis p_{H} 3,4 ausgewaschen, gab 0,41 ccm *n*-HCl ab, eine gleiche Säule, mit 40 ccm 0,2-proz. Glutaminatlösung ausgewaschen, 0,23 ccm *n*-HCl. Diese Menge HCl zu 15 ccm 1-proz. Ninhydrinlösung zugesetzt, verzögerte die Farbbildung nach Glutaminatzusatz gegenüber der neutralen Ninhydrinlösung stark. Im ersteren Falle mußten 5 ccm Glutaminatlösung zugesetzt werden, im zweiten Falle genügten drei Tropfen. Im Auswaschen von HCl durch die Glutaminatlösung liegt demnach eine Fehlerquelle der Methode. Diese beseitigten wir dadurch, daß wir durch das seitliche Röhrchen des Rückflußkühlers von Zeit zu Zeit einige Tropfen einer Bicarbonatlösung zugeben.

Indirekte Methode. Glutaminatlösung von bekannter Konzentration wurde unter gelindem Saugen durch die Säule laufen gelassen und dann mit Wasser nachgewaschen. In Durchlauf + Waschwasser wurde dann der Stickstoff bestimmt.

Für Serienbestimmungen ist die indirekte Methode zu umständlich. Die Versuche wurden daher mit der leichter zu handhabenden direkten Methode durchgeführt. In einer kleinen Versuchsreihe wurden beide Methoden angewandt und vergleichbare Werte erhalten.

In allen Fällen wurde nach Versuchsende das Al_2O_3 im Glasröhrchen getrocknet und sein Gewicht durch Differenzwägung festgestellt. Die Werte der Tabellen sind als mg Glutaminsäure pro g trocknes Aluminiumoxyd angegeben und sind jeweils Mittelwerte von übereinstimmenden Doppelbestimmungen.

Als Adsorbens diente Aluminium oxydatum anhydricum, standardisiert nach Brockmann. Es wurden verschiedene Lieferungen untersucht.

1. Vergleich der direkten mit der indirekten Methode.

Das anionotrope Aluminiumoxyd wurde nach Wieland erhalten durch Aufschlämmen des käuflichen Produktes mit der 3—4-fachen Menge *n*-HCl, Abgießen nach 1 Min. und wiederholtem Aufschlämmen, bis nach 1 Min. eine klare Flüssigkeit überstand. Dann wurde mit Wasser bis zur schwach lackmus-sauren Reaktion ausgewaschen. Das kationotrope Aluminiumoxyd wurde durch Auswaschen mit reinem Wasser erhalten.

Art der Vorbehandlung des Al_2O_3	Methode	
	direkte	indirekte
	(mg Glutaminsäure/g Al_2O_3)	
Auswaschen mit Wasser (kationotropes Al_2O_3)	1,3	1,15
Vorbehandlung mit <i>n</i> - H_2SO_4 und Auswaschen bis zur schwach sauren Reaktion	3,7	3,45
Vorbehandlung nach Wieland und Auswaschen bis p_{H} 2,8 (anionotropes Al_2O_3)	5,0	4,25

Die mit der direkten Methode erhaltenen Werte sind nur wenig höher als die mit der indirekten, zeigen aber gute Proportionalität.

2. Aktivierung durch verschiedene Vorbehandlung.

Bei den Ansätzen 3—12 wurden je 50 g Al_2O_3 mit je 200 ccm der in der Tabelle angegebenen Vorbehandlungsflüssigkeiten aufgeschlämmt und nach 12—24 Stdn. abgossen. Das Auswaschen mit Wasser benötigte bei den Ansätzen 3,5—8,11 und 12 je drei Wochen, bei 4 fünf Wochen, bis das Waschwasser lackmusneutral war. Ansatz 2: Vorbehandlung nach Wieland, Auswaschen bis p_{H} 3. Ansatz 13: 50 g Al_2O_3 + 20 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ im Mörtel zerrieben, 5 Stdn. in einer Porzellanschale über freier Flamme erhitzt, dann in Wasser aufgeschlämmt und bis zur lackmusneutralen Reaktion ausgewaschen.

Vorbehandlung	mg Glutaminsäure/g Al_2O_3
1. dest. Wasser	2,2
2. nach Wieland, Auswaschen bis p_{H} 3	12,9
3. nach Wieland, Auswaschen bis schwach saure Reaktion	9,55
4. nach Wieland, Auswaschen bis lackmusneutrale Reaktion	4,2
5. $n\text{-H}_3\text{PO}_4$	1,9
6. verd. Propionsäure	2,2
7. 10-proz. Essigsäure	2,3
8. $n\text{-Oxalsäure}$	3,3
9. $n\text{-Ameisensäure}$	3,9
10. $n\text{-H}_2\text{SO}_4$	6,35
11. $n\text{-HBr}$	7,9
12. $m\text{-AlCl}_3$	9,9
13. Al_2O_3 mit AlCl_3 erhitzt	14,85

3. Abhängigkeit der Adsorption vom p_{H} in der Säule.

Je 15 g Al_2O_3 wurden mit je 100 ccm $n\text{-HCl}$ aufgeschlämmt und nach 3 Min. abgossen. Dann mit Wasser bis zum angegebenen p_{H} ausgewaschen. p_{H} -Bestimmung mit dem Folienkolorimeter nach Wulf oder mit Lyphanpapier.

	mg Glutaminsäure/g Al_2O_3
Vergleich: kationotropes Al_2O_3	2,6
p_{H}	
4,6—4,9	7,6
4,4—4,6	10,3
3,9—4,1	14,3
3,4—3,6	18,8
3,1—3,3	19,8
2,5—2,7	20,5
1	16,8

4. Abhängigkeit von der Säurekonzentration.

Das Aluminiumoxyd wurde mit HCl der angegebenen Normalität vorbehandelt und bis p_{H} 2,7 ausgewaschen.

Normalität der HCl	1	2	4	6	8	10
mg Glutaminsäure/g Al_2O_3	2,3	2,8	2,7	3,2	2,85	2,8

5. Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

Das Aluminiumoxyd wurde mit *n*-HCl vorbehandelt und bis zum p_H 2,8 ausgewaschen. Alle Röhren wurden mit der gleichen Menge Adsorbens beschickt. Die Tropfenzahl wurde so einreguliert, daß die Adsorption nach den in der Tabelle angegebenen Zeiten beendet war.

Zeit	Min.	1	1	1	2	2	8	
	Sek.	45	2	28	59	18	26	42
mg Glutaminsäure/g Al_2O_3	5,1	4,9	4,8	4,95	4,85	4,6	4,4	

6. Abhängigkeit von der Temperatur.

Von anionotropem Aluminiumoxyd, bis p_H 2,7 ausgewaschen, wurden jeweils gleiche Anteile in die Adsorptionsröhren eingefüllt. Die Temperatur wurde mit Hilfe des Wassermantels (Abb. 1 f) eingestellt.

Temp. °C	0	8-10	16-18	44-46	64-66	80-82
mg Glutaminsäure/g Al_2O_3	4,85	4,9	5,0	4,5	4,2	3,9

7. Abhängigkeit von der Konzentration der Glutaminsäure. Anionotropes Aluminiumoxyd, bis p_H 2,8 ausgewaschen.

Glutaminatlsg. in ‰	2,0	1,5	1,0	0,5
mg Glutaminsäure/g Al_2O_3	4,95	4,85	3,8	3,4

8. Prüfung verschiedener Aluminiumoxyd-Präparate.

Die von der Lieferfirma zu verschiedenen Zeiten bezogenen Aluminiumoxyd-Präparate verhielten sich bei der Austauschadsorption verschieden. Geprüft wurde mit kationotropem Al_2O_3 gegenüber einer 0,2-proz. Argininlösung und 0,2-proz. Glutaminatlösung und mit anionotropem Al_2O_3 gegenüber der letzteren. Zum Vergleich wurde auch ein Ansatz mit Permutit gemacht. Dieser wurde mit *n*-NaOH und 2-proz. Essigsäure vorbehandelt und bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen.

kationotropes Al_2O_3	mg Arginin/g Al_2O_3 bzw. Permutit
I	3,7
II	3,3
III	1,9
Permutit	8,9
kationotropes Al_2O_3	mg Glutaminsäure/g Al_2O_3
I	2,6
II	2,2
III	1,3
anionotropes Al_2O_3	mg Glutaminsäure/g Al_2O_3
I	20,5
II	15,4
III	4,1

9. Vorbehandlung mit Natriumchlorid.

Je 50 g Al_2O_3 wurden mit der angegebenen Menge NaCl in Porzellanschalen in der Muffel 4 Stdn. auf bestimmte Temperaturen erhitzt, dann mit *n*-HCl nach Wieland behandelt und mit Wasser bis zum p_H 2,7—2,9 ausgewaschen.

	NaCl in g	Temp. °C	mg Glutaminsäure/g Al ₂ O ₃
1	kationotropes Al ₂ O ₃	—	2,5
2	anionotropes Al ₂ O ₃	—	19,3
3	—	600	16,8
4	0,25	„	14,9
5	0,5	„	15,0
6	1,0	„	15,6
7	—	700	18,5
8	0,25	„	16,9
9	0,5	„	16,2
10	1,0	„	16,8
11	—	800	15,8
12	0,25	„	14,4
13	0,5	„	14,1
14	1,0	„	14,6
15	—	900	11,6
16	0,25	„	9,4
17	0,5	„	10,5
18	1,0	„	10,9

10. Vorbehandlung mit Aluminiumchlorid.

a) auf nassem Wege.

Vorbehandlung	mg Glutaminsäure/g Al ₂ O ₃
kationotropes Al ₂ O ₃	1,05
anionotropes Al ₂ O ₃	3,55
15 g Al ₂ O ₃ + 100 ccm 1-proz. AlCl ₃ -Lsg. 3 Tage stehen gelassen, dann mit 400 ccm dest. Wasser ausgewaschen	3,1
ebenso, mit 2-proz. AlCl ₃ -Lsg.	3,15
ebenso, mit 1-proz. AlCl ₃ -Lsg. anschließend Behandlg. mit n-HCl u. Auswaschen bis p_H 3,5	3,15
ebenso, mit 2-proz. AlCl ₃ -Lsg.	3,2
ebenso, mit 3-proz. AlCl ₃ -Lsg.	3,1
30 g Al ₂ O ₃ + 2-proz. AlCl ₃ -Lsg. bei 80° getrocknet, dann 4 Stdn. auf 700° erhitzt. Behandlg. mit n-HCl u. Auswaschen bis p_H 3,3	2,65
ebenso, mit 50 ccm 4-proz. AlCl ₃ -Lsg.	2,6
ebenso, mit 50 ccm 6-proz. AlCl ₃ -Lsg.	2,7
ebenso, mit 50 ccm 8-proz. AlCl ₃ -Lsg.	3,0

b) auf trockenem Wege.

Vorbehandlung	mg Glutaminsäure/g Al ₂ O ₃
30 g Al ₂ O ₃ + 5 g AlCl ₃ 4 Stdn. auf 600° C, mit n-HCl behandelt u. bis p_H 3,3 ausgewaschen	4,9
30 g Al ₂ O ₃ + 10 g AlCl ₃ , sonst wie oben	8,95
30 g Al ₂ O ₃ + 15 g AlCl ₃ , sonst wie oben	9,55
30 g Al ₂ O ₃ + 5 g AlCl ₃ 4 Stdn. auf 800° C erhitzt, mit n-HCl behandelt u. bis p_H 3,3 ausgewaschen	3,2
30 g Al ₂ O ₃ + 10 g AlCl ₃ , sonst wie oben	3,9
30 g Al ₂ O ₃ + 15 g AlCl ₃ , sonst wie oben	7,2
30 g Al ₂ O ₃ + 25 g AlCl ₃ 24 Stdn. auf 700° C erhitzt, mit n-HCl behandelt u. bis p_H 3,2 ausgewaschen	12,0

Zusammenfassung

Anionotropes Aluminiumoxyd hat das Adsorptionsvermögen 1 GSE (Glutaminsäureeinheit), wenn 1 g trocknes Produkt 1 mg Glutaminsäure adsorbiert. Zu ihrer Bestimmung wird eine einfache Methode angegeben.

Verschiedene Lieferungen von Aluminiumoxyd hatten unterschiedliche Adsorptionsvermögen.

Letzteres wurde durch Tempern einer Mischung von Aluminiumoxyd mit Aluminiumchlorid auf das 2,7—3,4-fache gesteigert.

Die optimalsten Adsorptionsbedingungen des anionotropen Aluminiumoxyds gegenüber Glutaminsäure lagen dann vor, wenn mit 6-n. HCl vorbehandelt und bis p_H 2,5—2,7 ausgewaschen wurde. Die Durchflußgeschwindigkeit der Glutaminatlösung durch die Säule war nicht von großem Einfluß auf die Adsorption. Das Temperaturoptimum lag bei 16—18° C. Eine gewisse Abhängigkeit von der Konzentration der Glutaminatlösung konnte festgestellt werden.

Am Schluß dieser Arbeit sei es mir noch gestattet, besonders Herrn Professor Dr. med. K. Felix meinen herzlichsten Dank für die freundliche Überlassung des Themas sowie für zahlreiche Anregungen auszusprechen.

Ebenfalls sage ich meinen Dank Herrn Dr. rer. nat. H. Rauen für viele Ratschläge und für die Förderung, die er meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Lebenslauf

Am 30. Januar 1921 wurde ich in Fulda, Regierungsbezirk Kassel, als Sohn des Kunstmalers Fritz Wolf und dessen Ehefrau Emmi, geb. Büttner, geboren. Ich besuchte die Volksschule in Fulda und anschließend die dortige Oberrealschule. Reifeprüfung Ostern 1939. Nach einhalbjähriger Arbeitsdienstzeit studierte ich zunächst in Göttingen Chemie. Im Februar 1941 wurde ich kurz vor Ablegung des chemischen Diplomvorexamens zum Wehrdienst eingezogen. Nach Verwundung und schwerer Krankheit konnte ich im Winter 1942/43 meine Studien in Göttingen fortsetzen. Ich belegte diesmal Medizin. Vorphysikum im Sommer 1943. Dann Fortsetzung des Studiums in Seestadt Rostock und dortselbst Physikum im Oktober 1944. Anschließend nochmals Frontdienst in Ostpreußen. Im April 1945 geriet ich in Königsberg in russische Kriegsgefangenschaft. Entlassung aus derselben nach schwerer Krankheit im Oktober 1945. Im Februar 1946 konnte ich mein Studium in Frankfurt am Main fortsetzen und stehe jetzt im medizinischen Staatsexamen.

49/150